

**IMPROVED LUBRICANT****Publication number:** JP62253691**Publication date:** 1987-11-05**Inventor:** JIEIKOBU JIYOZEFU HABIIBU; UIRIAMU HARORUDO  
SUTOOBAA**Applicant:** EXXON RESEARCH ENGINEERING CO**Classification:****- international:** **C10M141/10**; C10N10/02; C10N10/04; C10N10/08;  
C10N10/16; C10N30/06; C10N40/25; **C10M141/00**;  
(IPC1-7): C10M135/18; C10M135/30; C10M137/10;  
C10M141/10; C10N10/02; C10N10/04; C10N10/08;  
C10N10/16; C10N30/06; C10N40/00**- European:** C10M141/10**Application number:** JP19870039315 19870224**Priority number(s):** US19860832021 19860224**Also published as:**

EP0234923 (A)

EP0234923 (A)

BR8700804 (A)

EP0234923 (B)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP62253691

Abstract of corresponding document: **EP0234923**

A lubricating composition having improved anti-wear properties comprises: A. a lubricating oil basestock; B. a metal phosphate; C. a metal carbamate; and D. an alkyl hydroxy-aryl sulfide. The metal phosphate is preferably a dialkylphosphate, zinc compounds being especially suitable. From about 0.1 to about 1.0 wt.% (based on the basestock) is preferred. The metal carbamate is preferably a dithiocarbamate, more especially zinc compounds. From about 0.1 to about 1.3 wt.% is preferred. The sulfide is preferably an alkyl phenol sulfide, for example, nonyl phenol sulfide. From about 0.2 to about 2 wt.% is preferred.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-253691

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 10 M 141/10

識別記号

庁内整理番号  
2115-4H※

④ 公開 昭和62年(1987)11月5日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑬ 発明の名称 改良された潤滑油

⑰ 特 願 昭62-39315

⑱ 出 願 昭62(1987)2月24日

優先権主張 ⑲ 1986年2月24日 ⑳ 米国(US)㉑ 832021

⑲ 発 明 者 ジェイコブ・ジョゼ カナダ国オンタリオ、サルニア、ウイルトシャー・ドライ  
フ・ハビーブ プ1257

⑲ 発 明 者 ウィリアム・ハロルド カナダ国オンタリオ、サルニア、ダービー・レイン11  
ド・ストーバー

⑲ 出 願 人 エクソン・リサーチ・ 米国ニュージャージー州フロラム・パーク、パーク・アベ  
アンド・エンジニアリ ニュー180  
ング・カンパニー

⑲ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 改良された潤滑油

2. 特許請求の範囲

- (1) A. ベース原料油、  
B. 金属ホスフエート、  
C. 金属カルバメート、及び  
D. アルキルヒドロキシアリールスルフィド、  
を含む改良された特性を有する潤滑油。
- (2) 金属ホスフエートが第 I B、II B、VI B、  
VIII 族及びこれらの混合物よりなる群から選択され  
る金属を含む特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑油。
- (3) 金属ホスフエートが亜鉛、ニッケル、銅及  
びそれらの混合物よりなる群から選択される金属  
を含む特許請求の範囲第 2 項記載の潤滑油。
- (4) 金属ホスフエートが金属アルキルホスフエ  
ートからなる特許請求の範囲第 3 項記載の潤滑油。
- (5) 金属カルバメートが金属ジチオカルバメ  
ートからなる特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑油。

(6) アルキルヒドロキシアリールスルフィドが  
アルキルフェノールスルフィドからなる特許請求  
の範囲第 1 項記載の潤滑油。

(7) A. ベース原料油、

B. 約 0.1 ～ 約 1.0 重量% の金属ジアルキル  
ジチオホスフエート、

C. 約 0.1 ～ 約 1.3 重量% の金属ジチオカル  
バメート、及び

D. 約 0.2 ～ 約 2.0 重量% のアルキルヒドロ  
キシアリールスルフィド、

を含み、そして成分 B、C 及び D の濃度がベース  
原料油に基いている潤滑油。

(8) A. 約 0.3 ～ 約 0.6 重量% の金属ジアルキル  
ジチオホスフエート、

B. 約 0.2 ～ 約 0.8 重量% の金属ジチオカル  
バメート、及び

C. 約 0.4 ～ 約 0.8 重量% のアルキルヒドロ  
キシアリールスルフィド、

を含みそして成分 A、B 及び C の濃度がベース原  
料油に基いている特許請求の範囲第 7 項記載の潤

滑油。

(9) 潤滑油ベース原料油に、有効量の

A. 金属ホスフエート、

B. 金属カルバメート、及び

C. アルキルヒドロキシアリアルスルフィド、  
を添加することからなる潤滑油ベース原料油の耐  
摩耗性を向上させる方法。

(10) ベース原料油に、有効量の

A. 亜鉛ジアルキルジチオホスフエート、

B. 亜鉛ジチオカルバメート、及び

C. ノニルフエノールスルフィド、

を添加することからなる特許請求の範囲第9項記  
載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明は、改良された潤滑油組成物に関する。  
より具体的に言えば、本発明は、燐含量が減少さ  
れたが満足な耐摩耗性及び摩擦減少性を示す潤滑  
油組成物に関する。

している。また、この特許は、潤滑油組成物中に  
硫化カルシウムフエナートを添加することも開示  
している。しかしながら、硫化カルシウムフエナ  
ートを潤滑油に添加することは望ましくない。何  
故ならば、それは、燃費及び潤滑油のさび止め特  
性を低下させる場合があるからである。

また、米国特許第3513094号は、潤滑油  
中において金属ジチオカルバメートを使用するこ  
とを開示している。この特許は、金属ジチオカル  
バメートをアンチモンジヒドロカルビルジチオエ  
ートと併用することを開示している。また、この  
特許は、硫化鯨油の使用も開示している。

米国特許第3923669号は、亜鉛ジアルキ  
ルジチオホスフエート及び石油スルホネートジ  
アリアルジチオカルバメートの中性バリウム塩の使  
用を開示している。石油スルホネートの中性バリ  
ウム塩の使用は、バリウムの毒性の故に望ましく  
ない。

特開昭54-113604号は、内燃エンジン  
用の潤滑油中においてモリブデンスルフィド-オ

#### 発明の背景

内燃エンジン用の一般に知られている潤滑油組  
成物では、その潤滑油組成物に耐摩耗性を提供す  
るために亜鉛ジアルキルジチオホスフエート  
(ZDDP)の如き燐含有化合物が添加されてい  
る。しかしながら、燐含有化合物からの燐が接触  
転化器内の触媒に付着状態になり、これによつて  
時間が経過すると接触転化器の効率が低下するこ  
とが分かった。その結果、自動車の製造業者達は、  
エンジン油の燐含量を減少させることを勧めてき  
た。現在、自動車の潤滑油は、典型的には、最大  
限約0.10〜約0.14重量%の燐を含有している。  
接触転化器が燐によつて閉塞状態になる速度を遅  
くするためには、潤滑油の燐含量を約0.08重量  
%以下に減少させるのが有益である。

潤滑油中にジアルキルジチオカルバメートを使  
用することは知られている。米国特許第4,178  
258号は、亜鉛ジアルキルジチオホスフエート  
(ZDDP)及び摩耗抑制量のモリブデンビス  
(ジアルキルジチオカルバメート)の使用を開示

キシド、ZDDP及びジアルキルジチオカルバメ  
ートを組み合わせることを開示している。

潤滑油中に存在する亜鉛ジアルキルジチオホス  
フエートの如きホスフエート含有化合物の濃度を  
下げこれによつてホスフエートが触媒に付着状態  
になる速度を遅くするのが望ましい。

また、現在入手可能な潤滑油に匹敵する耐摩耗  
性及び摩擦減少性を有ししかも燐含量が減少した  
潤滑油を提供するのが望ましい。

本発明は、

A. ベース原料油、

B. 金属ホスフエート、

C. 金属カルバメート、及び

D. アルキルヒドロキシアリアルスルフィド、

を含む潤滑油及びその製造法を対象とするもので  
ある。

#### 発明の概要

本発明は、

A. ベース原料油、

B. 金属ホスフエート、

C. 金属カルバメート、及び

D. アルキルヒドロキシアリアルスルフィド、を含む改良された特性を有する潤滑油に関するものである。

金属ホスフェート、好ましくは金属ジチオホスフェート (MDTP) の濃度は、燐の濃度が潤滑油の約 0.08 重量% よりも少なく好ましくは 0.05 重量% 以下になるように潤滑油の約 0.2 ~ 約 1.0 重量% の範囲に限定することができる。また、本発明は、潤滑油ベース原料油に、有効量の

A. 金属ホスフェート、

B. 金属カルバメート、及び

C. アルキルヒドロキシアリアルスルフィド、を添加することからなる潤滑油ベース原料油の耐摩耗性を向上させる方法に関するものである。

好ましい具体例では、金属塩は第 I B、II B、VI B 又は VII B 族金属を含む金属ジアルキルジチオホスフェート塩であるが、亜鉛、ニッケル及び銅が特に好ましい。アルキル基は  $C_8 \sim C_{18}$  アルキルであるのが好ましい。ベース原料油に対する金属

本発明は、燐含量が減少されたが満足な耐摩耗性及び摩擦減少性を示す潤滑油組成物及びその製造法に関する。本発明は

A. ベース原料油、

B. 金属ホスフェート、

C. 金属カルバメート、及び

D. アルキルヒドロキシアリアルスルフィド、を含む改良された特性を有する潤滑油に関するものである。

本発明において用いられるベース原料油は、厳密なものではなく、潤滑油の所望の最終特性を得るよう選択することができる。ベース原料油は、天然又は合成のものであつてよい。

本発明の金属ホスフェートは、金属が第 I B、II B、VI B、VII B 族金属及びそれらの混合物よりなる群から選択されるところの金属ジアルキルジチオホスフェートからなるのが好ましい。ニッケル、銅及び亜鉛が特に好ましい金属である。アルキル基は  $C_8 \sim C_{18}$  アルキルからなるのが好ましい。特に好ましい化合物は、亜鉛ジアルキルジチオホ

ジアルキルジチオホスフェート塩の濃度は、約 0.1 ~ 約 1.0 重量% 好ましくは約 0.3 ~ 約 0.6 重量% の範囲内である。

金属カルバメートは、金属が周期律表の第 I B、II B、VI B、VII B 族金属及びそれらの混合物から選択されるところの金属ジチオカルバメートからなるのが好ましい。好ましい金属は亜鉛、鉄及びニッケルを包含するが、亜鉛が特に好ましい。金属ジチオカルバメートの濃度は、ベース原料油含量を基にして約 0.1 ~ 約 1.3 重量% 好ましくは約 0.2 ~ 約 0.8 重量% の範囲内であつてよい。

アルキルヒドロキシアリアルスルフィドは、アルキル基が好ましくは約  $C_8 \sim C_{18}$  の範囲内であるところのアルキルフェノールスルフィドからなるのが好ましい。ノニルフェノールスルフィドが特に好ましい。アルキルヒドロキシアリアルスルフィドの濃度は、ベース原料油含量を基にして約 0.2 ~ 約 2.0 重量% 好ましくは約 0.4 ~ 約 0.8 重量% の範囲内であつてよい。

#### 発明の詳細な記述

スフェートである。これらの化合物及びそれらの製造法は当業によつて十分に知られている。金属ジアルキルジチオホスフェートの濃度は、ベース原料油含量を基にして約 0.1 ~ 約 1.0 重量% 好ましくは約 0.3 ~ 約 0.6 重量% の範囲内であつてよい。

金属カルバメートは、金属が好ましくは第 I B、II B、VI B 及び VII B 族金属よりなる群から選択されるところの金属ジチオカルバメートからなるのが好ましい。好ましい金属は亜鉛、ニッケル及び鉄を包含するが、亜鉛ジチオカルバメートが特に好ましい。金属カルバメートの濃度は、ベース原料油含量を基にして約 0.1 ~ 約 1.3 重量% 好ましくは約 0.2 ~ 約 0.8 重量% の範囲内であつてよい。亜鉛ジチオカルバメート (ZDTC) は、市販品として容易に入手可能である。

アルキルヒドロキシアリアルスルフィドは、アルキル基が好ましくは約  $C_8 \sim C_{18}$  の範囲内であるところのアルキルフェノールスルフィドからなるのが好ましい。ノニルフェノールスルフィドが特

に好ましい化合物である。アルキルヒドロキシアリールスルフィドの濃度は、ベース原料油含量を基にして約0.2～約2.0重量%好ましくは約0.4～約0.8重量%の範囲内であつてよい。ノニルフエノールスルフィド(NPS)は、当業者には周知でありそして市販品として容易に入手可能である。

次の比較例及び実施例は、本発明の有用性を例示するものである。この試験は、ピストン及び連結棒を取り外したフォード2.3Lエンジンを使用した弁列摩耗試験からなつていた。エンジンは、1.2タイミングベルト駆動装置を介した1.12KW(15馬力)DC駆動モーターで駆動された。エンジンには、カムローブと従動節との間の荷重を増加するためのオールドスモビル弁ばね(14.65～14.83kg)が装備された。油及び冷却剤の両方の循環は、エンジン装着ポンプの使用によつて行われた。すべての試験は、90℃の油温度、90℃の冷却剤温度、約331kPaの油圧及び1000±6rpmのエンジン速度で行われた。

れ29.5マイクロメートル( $\mu m$ )及び95.4 $\mu m$ であつた。

#### 比較例2

比較例1に記載したと同様の試験を実施したが、潤滑油は0.41重量%のZDDP及び0.80重量%のノニルフエノールスルフィドを含有していた。再び、試験は40時間実施され、その後カムローブが測定された。平均カムローブ摩耗は、試験の20及び40時間後にそれぞれ36 $\mu m$ 及び96.2 $\mu m$ であつた。

#### 比較例3

この比較例は比較例1と同様にして行われたが、しかしこの試験では0.80重量%の亜鉛ジチオカルバメート及び0.41重量%のノニルフエノールスルフィドが潤滑油に添加された。平均カムローブ摩耗は、20及び40時間後にそれぞれ39.9 $\mu m$ 及び106 $\mu m$ であつた。

#### 実施例1

この試験は、各比較例において先に記載したと同様の態様で行われた。しかしながら、この試験

操作間に、すべり接触によつてカムシャフトのローブ及び従動節の上に摩耗が発生する。ASTMテスト法STP 315H-Part 3に記載されるシーケンスV-Dテストにおけるように、摩耗は、カムシャフトの最高持ち上げ点におけるヘッドからトゥまでの測定値の減少と定義される。ヘッドからトゥまでの距離の減少即ち摩耗度を定めるために、予備測定されたカムシャフトを試験間に様々な時間間隔で測定する。試験は、耐摩耗性添加剤が除去されそして実際の使用済み油の条件をまねるために幾分変性された市販潤滑油を用いて行われた。

#### 比較例1

この試験では、先に記載した潤滑油に0.41重量%の亜鉛ジアルキルジチオホスフエート及び0.80重量%の亜鉛ジチオカルバメートを添加した。エンジンは、高い摩耗(これは、20時間の操作後に検出された)によるエンジン焼付きを防止するために40時間だけ実験された。平均カムローブ摩耗は、20時間及び40時間後にそれぞれ

では、潤滑油に上記添加剤のすべての3種類即ち0.41重量%の亜鉛ジアルキルジチオホスフエート、0.30重量%の亜鉛ジチオカルバメート及び0.50重量%のノニルフエノールスルフィドが添加された。平均カムローブ摩耗は、試験の20、40、60及び80時間後にそれぞれ9.2 $\mu m$ 、10.6 $\mu m$ 、11.6 $\mu m$ 及び11.6 $\mu m$ にすぎなかつた。

比較例1～3及び実施例1で得られたデータを第1図にプロットする。マイクロメートル単位の平均カムローブ摩耗は、時間の函数としてプロットされている。第1図及び表1に示したデータの検討から、亜鉛ジアルキルジチオホスフエート、亜鉛ジチオカルバメート及びノニルフエノールスルフィドの組み合わせは、3種の添加剤のうちの等重量の2種のみよりも低いカムローブ摩耗をもたらしたことが分かる。

表 1

試験の種類	添加剤濃度、wt. %		全添加剤濃度		平均カムロープ摩耗、マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ )			
	ZDDP	ZDTC	NPS	wt. %	20Hr	40Hr	60Hr	80Hr
比較例 1	0.41	0.80	0	1.21	28.5	95.4	--	--
比較例 2	0.41	0	0.8	1.21	36.0	96.2	--	--
比較例 3	0	0.80	0.41	1.21	39.9	106.0	--	--
実施例 4	0.41	0.30	0.5	1.21	9.2	10.6	11.6	11.6

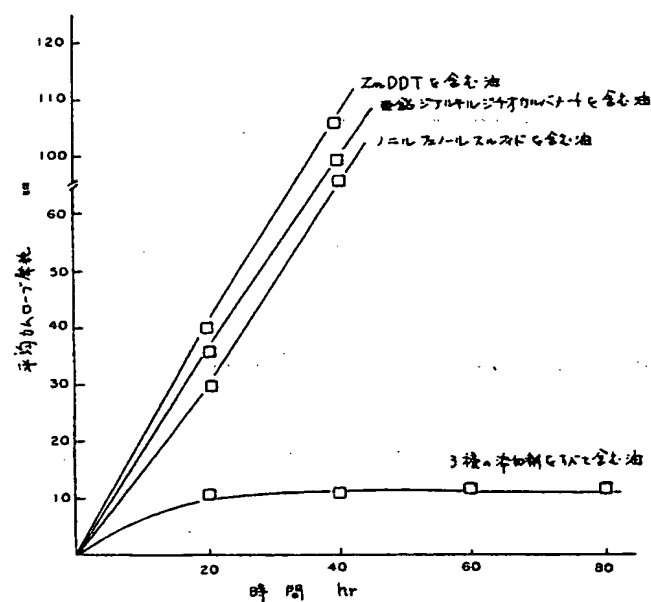
## 4 図面の簡単な説明

第1図は、種々の潤滑油添加剤組み合わせについて平均カムロープ摩耗を時間の函数としてプロットしたグラフを示す。

代理人の氏名 倉内基弘  
同 風間弘志

図面の浄書(内容に変更なし)

FIG. 1



第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
//(C 10 M 141/10		
137:10		A-2115-4H
135:18		2115-4H
135:30)		
C 10 N 10:02		
10:04		
10:08		
10:16		
30:06		
40:00		B-8217-4H

手続補正書(方式)

補正の対象

昭和 62 年 5 月 20 日

明細書  
図面

特許庁長官 黒田 明雄 殿

事件の表示 昭和 62 年 特願第 59315 号

発明の名称 改良された潤滑油

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー

代理人

〒 103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436 番

補正の内容 別紙の通り

明細書及び図面の浄書(内容に変更なし)

氏名 (6781) 弁理士 倉内 基弘

同

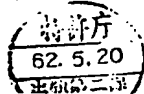
住所 同 上

氏名 (8577) 弁理士 風間 弘志

補正命令通知の日付 昭和 62 年 4 月 28 日

補正により増加する発明の数

セ式 (2)



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)8月2日

【公開番号】特開昭62-253691

【公開日】昭和62年(1987)11月5日

【年通号数】公開特許公報62-2537

【出願番号】特願昭62-39315

【国際特許分類第5版】

C10M 141/10 9159-4H  
 //(C10M 141/10  
 137:10 A 9159-4H  
 135:18 9159-4H  
 135:30 )  
 C10N 10:02  
 10:04  
 10:08  
 10:16  
 30:06  
 40:00 B 8217-4H

# 手続補正書

平成6年1月12日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

事件の表示 昭和62年特許願第39315号

発明の名称 改良された潤滑油

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階(電話 3273-6436番)

氏名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

同

住所 同上

氏名 (8577) 弁理士 風 間 弘 志

補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

補正の内容 別紙の通り

本願の特許請求の範囲の項を次の如く訂正する。

「2. 特許請求の範囲

(1) A. ベース原料油、

B. 金属ホスフェート、

C. 金属カルバメート、及び

D. アルキルヒドロキシアールスルフィド、

を含む改良された特性を有する潤滑油。

(2) 金属ホスフェートが第I B、II B、VI B、VII族及びこれらの混合物よりなる群から選択される金属を含む特許請求の範囲第1項記載の潤滑油。

(3) 金属ホスフェートが亜鉛、ニッケル、銅及びそれらの混合物よりなる群から選択される金属を含む特許請求の範囲第2項記載の潤滑油。

(4) 金属ホスフェートが金属アルキルホスフェートからなる特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

(5) 金属カルバメートが金属ジチオカルバメートからなる特許請求の範囲第1項記載の潤滑油。

(6) アルキルヒドロキシアールスルフィドがアルキルフェノールスルフィドからなる特許請求の範囲第1項記載の潤滑油。

(7) 成分(B)、(C)、及び(D)の量が、

B. 約0.1～約1.0重量%の金属ジアルキルジチオホスフェート、

C. 約0.1～約1.3重量%の金属ジチオカルバメート、及び



D、約0.2～約2.0重量%のアルキルヒドロ  
キシアリースルフィド、  
であり、そして成分B、C及びDの濃度がベース原料油  
に基いている特許請求の範囲第1項記載の潤滑油。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**